



国防科技图书出版基金

Infrared Antireflective and
Protective Coatings

红外增透保护薄膜材料

朱嘉琦 韩杰才 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press



国防科技图书出版基金

红外增透保护薄膜材料

Infrared Antireflective and Protective Coatings

朱嘉琦 韩杰才 著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

红外增透保护薄膜材料/朱嘉琦,韩杰才著. —北京:国防工业出版社,2015.7

ISBN 978-7-118-10513-1

I. ①红... II. ①朱... ②韩... III. ①薄膜—工程材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 248126 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 28 1/4 字数 598 千字

2015 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 150.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第七届评审委员会组成人员

主任委员	潘银喜			
副主任委员	吴有生	傅兴男	赵伯桥	
秘书长	赵伯桥			
副秘书长	邢海鹰	谢晓阳		
委员	才鸿年	马伟明	王小谟	王群书
(按姓氏笔画排序)	甘茂治	甘晓华	卢秉恒	巩水利
	刘泽金	孙秀冬	芮筱亭	李言荣
	李德仁	李德毅	杨伟	肖志力
	吴宏鑫	张文栋	张信威	陆军
	陈良惠	房建成	赵万生	赵凤起
	郭云飞	唐志共	陶西平	韩祖南
	傅惠民	魏炳波		

序一

红外透过材料位于红外探测器前端,既要保证目标红外辐射的高效透过,又要保护光学成像探测系统,是典型的结构功能一体化材料,包括红外窗口基底和红外增透保护膜两类。为了提高飞行器的生存能力,实现“看得见、跑得快、打得准”,红外透过材料必须提高抗极端服役环境能力,满足多光谱光学探测等应用需要。近年来,随着相关军事需求的快速发展,红外透过材料的研究及应用得到了极大进步,并逐渐成为相对独立并不断壮大的研究学科。

自 2000 年特种环境复合材料技术国家级重点实验室批准设立以来,将极端环境复合材料的耐高温、轻量化以及多功能作为重点实验室的主攻方向,红外透过材料是其研究重点之一。经过十余年的不懈努力,研制了单晶生长及镀膜专用设备,突破了大尺寸平面/半球面均匀沉积等关键技术,蓝宝石单晶的生长和红外窗口/整流罩的增透保护技术先后获得国家技术发明奖,已应用于多个重点型号,实现产业化,为国防关键技术攻关做出了贡献。

本书作者长期从事红外增透保护薄膜技术研究,在相关基础理论、膜系设计、制备工艺、结构表征、性能调控以及应用开发等方面做了大量工作,以十余年的研究成果为基础,融合红外增透保护技术的最新研究进展,撰写较系统全面的《红外增透保护薄膜材料》一书献给读者,这是一件很有意义的工作,也标志着红外增透保护技术研究迈上了一个新的台阶。



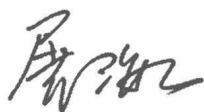
2014 年 12 月 20 日于哈尔滨

序二

红外增透保护薄膜材料对红外精确制导探测系统从研发到实际应用具有关键作用,世界各军事强国均给予高度重视。为满足红外精确制导探测系统越来越苛刻的技术要求,直接面向服役环境的红外增透保护薄膜的研究与工程化取得了快速的发展。

本书系统介绍了典型红外增透保护薄膜材料的制备、结构、性能、表征及应用,涵盖了红外增透保护薄膜材料研究的多个前沿领域。全书共 10 章,其中红外透过材料基础包括红外物理、材料化学、材料加工等,红外增透保护膜系涉及了光学设计、表面和界面物理化学、薄膜制备技术、服役环境影响等内容。20 世纪末,SPIE 出版集团曾推出 Daniel C Harris 的专著 *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance*,2007 年有色金属研究总院余怀之编著了《红外光学材料》,本书著者长期从事红外增透保护薄膜材料技术工作,积累了丰富的经验,书中除他们的最新研究成果外,还涉及了该学科国内外相关学者的研究进展,是一部较为全面阐述红外增透保护薄膜材料的学术专著。

近年来,我国红外材料的研发活跃,产业化发展已初具规模。我相信本书的出版不但有助于指导红外透过材料及红外增透保护膜材料的科研、生产、教学,而且对推进我国红外光学材料学科建设与产业发展具有重要的现实意义。



2014 年 12 月 24

前 言

机载红外搜索跟踪系统和弹载红外精确制导系统前端的红外窗口或整流罩,既要保证目标信号的高效透过,又要保护内部构件,是重要的结构/功能一体化关键部件,其应用量大面广,并趋向于多波段、多功能、大尺寸。红外窗口材料包括窗口基底和红外增透保护膜两个部分。为了提高未来飞行器极端环境的生存能力,实现“看得见、跑得快、打得准”,红外增透保护膜必须提高抗极端服役环境能力,满足增透保护、多光谱光学探测和雷达隐身的需要。近年来,为了满足国家的迫切需求,红外增透保护薄膜技术得到了快速发展,并取得显著的研究成果。

抗极端环境要求功能膜具有较高的表面硬度、极强的稳定性和附着能力,多光谱光学高透过性要求从可见光到远红外极低的吸收、光学性能参数可调以及特定波段光学增透,雷达隐身要求具有较低的面电阻,必须协调功能膜力学、光学、电学、热学等性能,才能满足服役要求。研究具有优异综合性能的新型红外增透保护薄膜材料一直是国际业界关注的热点和难点。根据使用环境和窗口基底的不同,逐渐演化出类金刚石、碳化锆、磷化硼、氧化物、氮化物等多种红外增透保护薄膜材料体系,满足了多种应用需求,并显示了广阔的应用前景。

虽然在国内外红外增透保护薄膜材料的研究及应用取得了令人瞩目的成就和发展,从事相关研发的科研技术人员也越来越多,但是尚未见全面系统论述红外增透保护薄膜材料的专著。在已出版的红外光学材料论著中,论述红外增透保护薄膜材料仅占很少的篇幅或章节,难以满足从业人员全面了解相关技术发展状态的需要。为了推动红外增透保护薄膜材料技术的发展,我们力求从全面、系统的视角讲述典型红外增透保护薄膜材料的基本特征、制备技术、微细结构、光学性能、力学性能与发展应用。

以作者课题组十多年来的相关研究成果为基础,尽我们所能,把国内外学者在红外增透保护薄膜方面的最新主要研究成果也反映在本著作中。力求做到概念清晰,易于理解,尽力反映当今相关领域的先进水平。

全书共分10章,主要内容及其作者如下:第1章红外透过材料基础(杨秋玲,朱嘉琦);第2章红外增透保护膜的服役环境(王天宇,朱嘉琦);第3章红外增透保护膜系的光学设计(代兵,雷沛,朱嘉琦);第4章红外增透保护膜的典型制备方法(杨磊,郭帅,朱嘉琦);第5章非晶金刚石薄膜(朱嘉琦,韩杰才);第6

章碳化锗薄膜(姜春竹,朱嘉琦,韩杰才);第7章磷化硼薄膜(沈伟霞,朱嘉琦,韩杰才);第8章氧化铝薄膜(张小朋,朱嘉琦);第9章氧化钇薄膜(雷沛,朱嘉琦);第10章红外透明导电氧化物薄膜(杨磊,朱嘉琦,韩杰才)。

由于红外增透保护膜是一类结构/功能一体化新兴门类的薄膜材料,涉及固体物理、薄膜光学、材料科学、等离子体技术等学科,涉及应用时又与工程热物理、冲击力学等学科融合在一起,相关的理论较深、较广、较新,专业跨度大,限于我们的学术水平,书中错误和疏漏难免,敬请读者指正。

我们诚挚感谢国防工业出版社对本书出版的全力支持,并衷心感谢中国工程院院士,著名材料科学家杜善义、屠海令两位先生为本书作序。本书的相关内容涉及了高巍、韩潇、檀满林、刘爱萍、牛丽、姜春竹、刘星、刘元春博士等人的研究工作基础,在此一并表示感谢。

作者

2015年2月

目 录

第1章 红外透过材料基础	1
1.1 概述	1
1.2 战场上的红外信号	1
1.2.1 电磁波谱与大气窗口	1
1.2.2 黑体辐射	2
1.2.3 红外信号在透过材料中的传输	5
1.3 典型红外透过基底材料	8
1.3.1 材料分类	8
1.3.2 单晶体	8
1.3.3 多晶及陶瓷体	19
1.3.4 光学玻璃	26
1.4 红外增透保护薄膜	29
1.4.1 常见光学薄膜材料及其主要特性	29
1.4.2 表面超结构	31
1.4.3 透明导电膜	33
1.5 红外增透保护膜的光学性能	34
1.5.1 光学常数	34
1.5.2 透射率	35
1.5.3 发射率	38
1.5.4 常见红外材料的透过波段	40
1.6 红外增透保护膜的力学与热学性能	42
1.6.1 硬度与弹性模量	43
1.6.2 膜基结合强度	45
1.6.3 热导率与热膨胀系数	46
参考文献	48
第2章 红外增透保护膜的服役环境	51
2.1 概述	51

2.2	气动热/力环境及气动热/力失效	52
2.2.1	红外窗口气动热/力失效的基本形式	52
2.2.2	红外窗口材料的发展概况	53
2.2.3	红外窗口功能膜的设计方法	56
2.2.4	红外窗口的地面失效试验	61
2.2.5	红外窗口失效的数值模拟	65
2.3	典型气动热/力环境分析	66
2.3.1	超声速飞行器外流场计算模型	67
2.3.2	超声速飞行器外流场模型的验证	73
2.3.3	钝锥外流场计算	74
2.3.4	尖锥外流场计算	78
2.4	雨蚀	83
2.4.1	雨蚀损伤行为及影响因素	83
2.4.2	雨蚀试验方法及装置	86
2.4.3	耐雨蚀性能的评测指标	88
2.4.4	雨蚀保护	89
2.5	沙蚀	90
2.5.1	沙蚀损伤行为	90
2.5.2	沙蚀的影响因素	90
2.5.3	沙蚀试验介绍	91
	参考文献	92
第3章	红外增透保护膜系的光学设计	101
3.1	概述	101
3.2	膜系设计基本理论	101
3.2.1	数理方法	101
3.2.2	单层均匀介质膜	104
3.2.3	多层均匀介质膜	110
3.3	斜入射理论及膜系设计	113
3.3.1	入射介质、膜层和衬底组合的消偏振设计	118
3.3.2	1/4 波堆的消偏振设计	120
3.4	膜系参数变化讨论	124
3.4.1	入射角的影响	124
3.4.2	薄膜光学厚度的影响	126
3.4.3	薄膜折射率的影响	126
3.4.4	薄膜物理厚度的影响	132

参考文献	132
第4章 红外增透保护膜的制备方法	133
4.1 概述	133
4.2 磁控溅射	133
4.3 蒸发镀膜	136
4.4 等离子增强化学气相沉积	137
4.5 过滤阴极真空电弧沉积	139
4.6 大面积过滤阴极真空电弧均匀沉积方法	141
4.7 大尺寸平面磁控溅射均匀沉积方法	142
4.8 大口径球面磁控溅射均匀沉积方法	147
参考文献	148
第5章 非晶金刚石薄膜	150
5.1 概述	150
5.2 富 sp^3 杂化沉积能量的确定	151
5.2.1 薄膜的力学性能	151
5.2.2 拉曼分析	153
5.2.3 X 射线光电子谱分析	156
5.2.4 电子能量损耗谱分析	159
5.3 非晶金刚石薄膜的沉积机制	161
5.3.1 薄膜横截面层状密度分布	162
5.3.2 非晶金刚石薄膜的结构模型	166
5.3.3 薄膜的表面形态	169
5.3.4 薄膜的表面成分	171
5.4 薄膜光学参数的工艺控制规律	172
5.4.1 基本理论	172
5.4.2 折射率	173
5.4.3 消光系数	175
5.4.4 光学带隙	177
5.5 薄膜厚度和应力的影响规律	178
5.5.1 不同厚度非晶金刚石薄膜的力学性能	178
5.5.2 不同厚度非晶金刚石薄膜的拉曼表征	180
5.5.3 薄膜应力的影响规律	181
5.6 热稳定性	184
5.6.1 空气环境中薄膜的热稳定性	184

5.6.2	真空环境中薄膜的热稳定性	188
5.7	与红外窗口材料的结合	193
5.7.1	非晶金刚石薄膜与硫化锌和氟化镁的界面特性	193
5.7.2	非晶金刚石薄膜与锗的界面特性	194
5.8	多层非晶金刚石薄膜的结构与应力分析	199
5.8.1	多层膜的应力理论	199
5.8.2	多层非晶金刚石膜的微结构	201
5.8.3	多层非晶金刚石膜的应力分析	204
5.9	多层非晶金刚石薄膜的力学性能研究	206
5.9.1	硬度与弹性模量	207
5.9.2	断裂性能	209
5.9.3	耐划擦与附着性能	212
5.9.4	子膜层厚度对多层膜机械性能的影响	215
	参考文献	222
第 6 章	碳化锗薄膜	233
6.1	概述	233
6.2	磁控共溅射制备碳化锗薄膜的沉积速率	233
6.2.1	磁控共溅射制备碳化锗	233
6.2.2	功率对沉积速率的影响	234
6.2.3	衬底温度对沉积速率的影响	235
6.3	表面形貌、晶态及组分	235
6.3.1	表面形貌	235
6.3.2	晶态结构	238
6.3.3	组分分析	238
6.4	键合结构及成键机制	240
6.4.1	碳化锗薄膜的 FTIR 光谱	240
6.4.2	碳化锗薄膜的拉曼光谱	243
6.4.3	碳化锗薄膜的 X 射线光电子谱	250
6.4.4	成键机制和规律	253
6.5	薄膜密度	254
6.6	薄膜的光学性能	257
6.6.1	可见光光学性能	257
6.6.2	红外光学性能	262
6.7	薄膜的电学性能	267
6.8	薄膜的力学性能	269

6.8.1	硬度与弹性模量	269
6.8.2	残余应力	271
6.9	热稳定性	275
6.9.1	键合结构分析	275
6.9.2	硬度变化	278
6.10	碳化锆复合膜系	279
6.10.1	碳化锆/碳化锆复合膜系	279
6.10.2	非晶金刚石/碳化锆复合膜系	281
	参考文献	282
第7章	磷化硼薄膜	285
7.1	概述	285
7.2	磷化硼薄膜结构和性能的研究进展	286
7.2.1	磷化硼薄膜的结构特点	286
7.2.2	磷化硼薄膜的性能特点	288
7.2.3	复合膜系	290
7.3	磁控反应溅射磷化硼薄膜的结构分析	291
7.3.1	磁控反应溅射的工艺设计	291
7.3.2	成分分析	292
7.3.3	表面形貌	294
7.3.4	晶态结构和键合形态	296
7.3.5	生长机制	301
7.4	磷化硼薄膜的热稳定性	302
7.4.1	XRD 分析	303
7.4.2	拉曼分析	304
7.5	磷化硼薄膜的力学及光学性能	305
7.5.1	力学性能	305
7.5.2	光学性能	309
7.6	磷化硼薄膜的耐蚀耐磨性能	311
7.6.1	耐腐蚀性能	311
7.6.2	摩擦磨损性能	312
	参考文献	316
第8章	氧化铝薄膜	318
8.1	概述	318
8.2	氧化铝薄膜的研究现状	318

8.2.1	氧化铝的基本特性	318
8.2.2	晶态氧化铝薄膜研究现状	319
8.3	氧化铝薄膜的制备方法	321
8.3.1	常规磁控溅射沉积过程	321
8.3.2	反溅辅助磁控溅射沉积过程	323
8.4	生长速率、成分和化学键态	324
8.4.1	生长速率	324
8.4.2	O/Al 成分比	325
8.4.3	化学键合态	326
8.5	形貌及结构分析	326
8.5.1	表面形貌	326
8.5.2	晶体结构	327
8.6	反溅辅助低温晶化	329
8.6.1	晶体结构	329
8.6.2	力学性能	331
8.6.3	光学性能	333
	参考文献	335
第9章	氧化钇薄膜	338
9.1	概述	338
9.2	磁控反应溅射法制备氧化钇薄膜的晶型控制	338
9.2.1	氧气分压的影响	340
9.2.2	衬底温度的影响	342
9.2.3	衬底偏压的影响	343
9.2.4	溅射功率的影响	345
9.3	氧化钇薄膜的性能调控	347
9.3.1	氧化钇薄膜的光学性能	348
9.3.2	氧化钇薄膜的力学性能	354
9.3.3	氧化钇薄膜的表面润湿性能	358
9.4	磁控反应溅射氧化钇薄膜的生长模式与沉积速率	366
9.4.1	反应滞后回线与生长模式	366
9.4.2	反应回线的调控	368
9.4.3	生长模式与沉积速率	369
9.5	氧化钇薄膜与硫化锌基底之间的结合	370
9.5.1	界面区 XPS 成分剖析	371
9.5.2	界面结合强度	379

参考文献	382
第 10 章 红外透明导电氧化物薄膜	384
10.1 概述	384
10.2 等离子体轰击辅助磁控溅射制备 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 薄膜	385
10.2.1 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 薄膜的微结构	385
10.2.2 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 薄膜的成分及化学键合态	392
10.2.3 氧化铟和锡掺杂氧化铟薄膜的光电性能	399
10.3 磁控共溅射制备钽掺杂氧化钽薄膜的结构和性能研究	404
10.3.1 钽掺杂氧化钽薄膜的表面形貌	404
10.3.2 钽掺杂氧化钽薄膜的晶体结构	407
10.3.3 钽掺杂氧化钽薄膜成分及化学键合态	408
10.3.4 电学和光学性能	416
10.4 红外透明导电机理分析及应用	418
10.4.1 红外透明导电机理分析	418
10.4.2 硫化锌窗口远红外透明导电氧化物薄膜	420
参考文献	421